

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04154861
PUBLICATION DATE : 27-05-92

APPLICATION DATE : 19-10-90
APPLICATION NUMBER : 02280793

APPLICANT : TOSHIBA SILICONE CO LTD;

INVENTOR : WATANABE JUNICHIRO;

INT.CL. : C08L 63/00 C08G 77/00 C08G 77/42 C08K 3/00 C08K 9/06 H01L 23/29 H01L 23/31

TITLE : RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a resin composition containing an epoxy resin containing a curing agent, colloidal silica-containing silicone powder and inorganic filler, having low stress and excellent moisture resistance, heat resistance and moldability and suitable as a sealing resin for electronic component.

CONSTITUTION: The objective resin composition consisting of (A) 75-9.9wt.% epoxy resin containing a curing agent, (B) 0.1-75wt.% colloidal silica-containing silicone powder, preferably obtained by heating a silicone aqueous emulsion composition consisting of B₁: colloidal silica-silicone core-shell body comprising 80-5% colloidal silica core material and 20-95% shell material of a polyorganohydrogene siloxane, B₂: curing catalyst, B₃: emulsifier and B₄: aqueous silicone emulsion composition in a dispersing medium of gas or non-compatible liquid system at $\geq 25^{\circ}\text{C}$ and curing the composition B₁ into powder and (C) inorganic filler contained in an amount of 75-9.9wt.% as a total amount of the component B and component C.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-154861

⑬ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成4年(1992)5月27日
C 08 L 63/00	NKB	8416-4J	
C 08 G 77/00	NTZ	6939-4J	
	NUK	6939-4J	
C 08 K 3/00	NKT	7167-4J	
	NLD	7167-4J	
H 01 L 23/29			

6412-4M H 01 L 23/30 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-280793

⑰ 出 願 平2(1990)10月19日

⑱ 発 明 者 松 本 誠 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

⑲ 発 明 者 渡 辺 純 一 郎 東京都港区六本木6丁目2番31号 東芝シリコン株式会社内

⑳ 出 願 人 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号

㉑ 代 理 人 弁理士 須山 佐一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1)

(A) 硬化剤を含むエポキシ樹脂75～99重量％、

(B) (a)コロイダルシリカ含有シリコン粉末

および(b)無機質充填剤75～99重量％

からなり、かつ、

前記(B)(a)コロイダルシリカ含有シリコン粉末を全体の0.1～75重量％含有することを特徴とする樹脂組成物。

(2) 前記(B)(a)コロイダルシリカ含有シリコン粉末が、

(i) (α) コロイダルシリカのコア80～5重量％

(β) 平均組成式

R^1, R^2, H, SiO_2 (I)

(式中、 R^1 はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の1価の有機基、 R^2 はエチレン性不飽和基を含む基、 a は1.02～2.01、 b は

0.005～0.50、 c は0.005～0.50、 $b/c=1/5\sim 5/1$ 、 $a+b+c=1.80\sim 2.02$ の数を示す)

で表されるポリオルガノハイドロジェンシロキサンシテル20～95重量％からなるコロイダルシリカシリコンコアシェルの100重量部、

(ii) 硬化触媒 構成金属として

$1 \times 10^{-4} \sim 1$ 重量部、

(iii) 乳化剤 1～20重量部、

および

(iv) 水 50～1000重量部

を組成成分として成るシリコン水性エマルジョン組成物を、ガスもしくは非相溶性液体系の分散媒体中で25℃以上に加熱して前記コロイダルシリカシリコンコアシェルの粉末状に硬化させたものであることを特徴とする請求項1記載の樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、電子部品の封止用樹脂などとして

使用される樹脂組成物に係り、特に低応力性とともに耐湿性、耐熱性および成形性にも優れた封止用樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

近年、ダイオード、トランジスタ、集積回路などの電子部品を熱硬化性樹脂を用いて封止することが広く行われている。これは、ガラス、金属、セラミックスを用いたハーメチックシール方式に比較して原料コストが安い上に大量生産に適するといった経済的利点を有するからである。この種の封止用樹脂としては、熱硬化性樹脂のなかでもエポキシ樹脂が最も一般的に用いられており、特にノボラック型フェノール樹脂を硬化剤として配合したエポキシ樹脂組成物が、他の硬化剤を使用したものに比べて、成形性、耐湿性に優れ、毒性が少なく、かつ安価であるために封止用樹脂材料の主流となっている。

(発明が解決しようとする課題)

一方、近時、半導体チップの高集積化が進み、それに伴いチップサイズが大型化してきており、

- 3 -

チップのそれとの差は大きく、これを縮めるためには熱膨張率の小さい無機質充填材を樹脂中に多量に配合しなければならず、成形性を損なうおそれがある。

一方、上記問題に対処して、樹脂に可塑剤を添加したり、あるいは可撓性を有する樹脂を用いることにより、樹脂の弾性率を下げて応力を小さくすることが試みられたが、この方法により得られた硬化物は耐熱性が低いという難点があった。

また、特開昭58-108220号公報にはゴム粒子を封止樹脂中に分散させることにより耐熱性を保持しつつ耐クラック性を付与する方法が提案されているが、この方法により得られる硬化物は、半田浴の如き封止樹脂のガラス転移温度を超える高温における耐衝撃性に劣るなどの難点があった。

さらに、特開昭58-219218号公報には直鎖状シリコン部分をもつシリコン硬化物を、また特開昭59-96122号公報には、シリコンエマルジョン組成物を熱風中に噴霧してエラストマー状に硬化させた球状硬化物を封止

- 5 -

またパッケージの形状は基板への高密度実装化、表面実装化に伴い、チップの大型化とは逆にフラットパッケージに見られる如く薄型化傾向にある。

このため従来の樹脂封止では見られなかった不良現象が発生するようになった。すなわち、封止樹脂とチップの熱膨張率の差に起因する樹脂の応力がチップの大型化、封止樹脂層の薄肉化のため、熱衝撃によりパッシベーション膜のクラック、アルミ配線スライドあるいは封止樹脂のクラックといった破壊現象を引き起こし、また表面実装化に伴いパッケージそのものが半田浴温度にさらされるため、パッケージ内の水分が急激に膨張し、パッケージにクラックといった破壊現象を引き起こし、半導体の耐湿性を低下させ、ひいては信頼性を低下させる要因となっている。したがって、封止樹脂としてはこの応力が小さく、半田浴耐熱性の優れた封止樹脂の開発が望まれている。

かかる応力を小さくする方法としては、樹脂の熱膨張率を小さくしてチップのそれとの差を小さくすることが考えられるが、樹脂の熱膨張率とチ

- 4 -

樹脂に配合し、熱膨張係数および内部応力を改善する方法が提案されている。しかしながら、これらの硬化物は凝集性が強いために分散性が悪く、また強度が低いために配合時に破壊を受けやすいことから、シリコン本来の樹脂改質機能が発現しにくいという欠点を有しており、上記問題の改善には不十分であった。

本発明はこのような従来の事情に対処してなされたもので、低応力性とともに耐湿性、耐熱性および成形性にも優れた樹脂組成物を提供することを目的としている。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明の樹脂組成物は、

(A) 硬化剤を含むエポキシ樹脂75～99重量%、

(B)(a)コロイダルシリカ含有シリコン粉末

および(b)無機質充填剤75～99重量%からなり、かつ、

前記(B)(a)コロイダルシリカ含有シリコン粉末を全体の0.1～75重量%含有することを特徴と

- 6 -

している。

特に、前記(B)(a)コロイダルシリカ含有シリコン粉末が、

(i)(a) コロイダルシリカのコア 80～5重量%

(β) 平均組成式

$R^1, R^2, H, SiO_2, \dots$ (1)

(式中、 R^1 はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の1価の有機基、 R^2 はエチレン性不飽和基を含む基、 a は 1.02～2.01、 b は 0.005～0.50、 c は 0.005～0.50、 $b/c=1/5\sim5/1$ 、 $a+b+c=1.80\sim2.02$ の数を示す)

で表されるポリオルガノヒドロジェンシロキサンのシェル 20～95重量%からなるコロイダルシリカ-シリコンコアシェル体 100重量部、

(ii) 硬化触媒 構成金属として

$1 \times 10^{-4} \sim 1$ 重量部、

(iii) 乳化剤 1～20重量部、

および

(iv) 水 50～1000重量部

を組成成分として成るシリコン水性エマルジョン

- 7 -

(実施例)

まず、本発明にかかる樹脂組成物を成す組成分について説明する。

本発明で用いられる(A)成分のうちのエポキシ樹脂は、組成物におけるベースポリマーとなるものである。

このエポキシ樹脂は、その分子中にエポキシ基を少なくとも2個有する化合物であれば、分子構造、分子量などは特に制限されるものではなく、一般に使用されているものを広く用いることができる。

かかるエポキシ樹脂としては、ビスフェノール型の芳香族系、シクロヘキサン誘導体などの脂環式系、さらに次の一般式で示されるエポキシノボラック系などの樹脂を例示することができる。

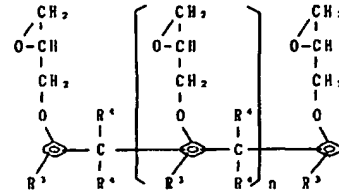
- 9 -

組成物を、ガスもしくは非相溶性液体系の分散媒体中で25℃以上に加熱して前記コロイダルシリカ-シリコンコアシェル体を粉末状に硬化させたものである樹脂組成物は、低応力性、耐湿性、耐熱性、成形性に非常に優れている。

(作用)

本発明に係る樹脂組成物は、コロイダルシリカ含有シリコン粉末および無機質充填剤の適当量の配合により、ベース樹脂が有する耐湿性や成形性などの特性を損なうことなく応力特性や耐熱性が改善され、加熱することによってこれら低応力性、耐湿性、耐熱性、成形性などに優れた硬化物を容易に得ることができる。特に、コロイダルシリカ含有シリコン粉末として、コロイダルシリカのコアをシリコンのシェルが覆ったコアシェル体の粉末状硬化物を用いたものは、分散性がよく、かつ機械的強度に優れているため、その樹脂改質機能が十分に発揮されて、低応力性をはじめより優れた特性を有する硬化物を得ることができる。

- 8 -



(式中、 R' は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、 R'' は水素原子またはアルキル基、 n は1以上の整数を表わす。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基などを例示することができる。)

エポキシ樹脂は、1種類を単独で使用してもよいし、また2種類以上を併用するようにしてもよい。

本発明で用いる(A)成分のうちの硬化剤としては、エポキシ樹脂の硬化剤として一般に使用されているものであれば特に限定されるものではないが、なかでもノボラック型フェノール樹脂が好ましい。

ノボラック型フェノール樹脂としては、フェノ

- 10 -

ール、アルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドまたはパラホルムアルデヒドとを反応させて得られるもの、およびこれらの変性樹脂、たとえばエポキシ化もしくはブチル化ノボラック型フェノール樹脂などを例示することができる。

ノボラック型フェノール樹脂は、1種類を単独で使用してもよいし、また2種類以上を併用するようにしてもよい。

かかる(A)成分は、組成物全体の75～99重量%の範囲で選択される。また硬化剤は、エポキシ樹脂のエポキシ当量に相当する量の水酸基当量になるように配合すればよく、通常エポキシ1当量に対し水酸基当量が0.5～2.0となるように配合される。硬化剤の配合量がこの範囲を外れると、樹脂組成物の硬化性が低下する上、得られる硬化物の耐湿性および電気特性が悪くなる。

(B)(a)成分のコロイダルシリカ含有シリコン粉末は、本発明の目的を達成する上で最も重要な成分であり、特に後述するような、コロイダル

シリカーシリコンコアシェル体を硬化成分として含有するシリコン水性エマルジョン組成物を加熱硬化させて得られた、粒径500 μ m以下、好ましくは粒径300 μ m以下、より好ましくは粒径150 μ m以下の球状ないしは半球状のシリコン粉末の使用が好ましい。

すなわち

(i)(α)コロイダルシリカのコア80～5重量%

(β)平均組成式

$R^1, R^2, H, SiO_2 \dots \dots \dots (1)$

(式中、 R^1 はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の1価の有機基、 R^2 はエチレン性不飽和基を含む基、 a は1.02～2.01、 b は0.005～0.50、 c は0.005～0.50、 $b/c=1/5\sim 5/1$ 、 $a+b+c=1.80\sim 2.02$ の数を示す)

で表されるポリオルガノハイドロジェンシロキサンのシェル20～95重量%からなるコロイダルシリカーシリコンコアシェル体、100重量部、

(ii)硬化触媒 構成金属として

$1 \times 10^{-6} \sim 1$ 重量部、

— 11 —

(iii)乳化剤 1～20重量部、

および

(iv)水 50～1000重量部

を組成成分として成るシリコン水性エマルジョン組成物を、ガスもしくは非相溶性液体系の分散媒体中で25℃以上に加熱して前記コロイダルシリカーシリコンコアシェル体を粉末状に硬化させて得られたものが好ましい。

また(B)(b)成分の無機質充填剤は、硬化物に機械的強度を付与することに資する成分であって、シリカ粉末、アルミナ、三酸化アンチモン、タルク、炭酸カルシウム、チタンホワイト、クレー、アスベスト、マイカ、ベンガラ、ガラス繊維、炭素繊維などを例示することができる。なかでもシリカ粉末またはアルミナが好ましい。この無機質充填剤は1種類を単独で使用してもよいし、また2種類以上を併用するようにしてもよい。

(B)(a)成分のコロイダルシリカ含有シリコン粉末と(B)(b)成分の無機質充填剤の配合量は、その合計量が、樹脂組成物中25.0～90.1重量%で、

— 13 —

かつ、(B)(a)成分のコロイダルシリカ含有シリコン粉末が樹脂組成物中0.1～75重量%となるような範囲で選択される。両成分の合計量が25.0重量%未満であったり、あるいは(B)(a)成分のコロイダルシリカ含有シリコン粉末の配合量が0.1重量%未満では、低応力性、耐熱衝撃性、耐熱性、耐湿性にたいする改善効果が小さく、逆に両成分の合計量が90.1重量%を超えたり、あるいは(B)(a)成分のコロイダルシリカ含有シリコン粉末の配合量が75重量%を超えると成形性が不良となる。

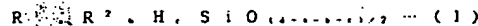
ここで、本発明における(B)(a)成分のコロイダルシリカ含有シリコン粉末として好適する、前記したコロイダルシリカーシリコンコアシェル体を硬化成分として含有するシリコン水性エマルジョン組成物を加熱硬化させて得られたシリコン粉末について説明する。

すなわち、このコロイダルシリカ含有シリコン粉末は、

(i)(α)コロイダルシリカのコア80～5重量%

(β)平均組成式

— 14 —



(式中、 R^1 はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の1価の有機基、 R^2 はエチレン性不飽和基を含む基、 a は1.02~2.01、 b は0.005~0.50、 c は0.005~0.50、 $b/c=1/5\sim5/1$ 、 $a+b+c=1.80\sim2.02$ の数を示す)

で表されるポリオルガノハイドロジェンシロキサンシミュラ20~95重量%からなるコロイダルシリカ-シリコンコアシェル体 100重量部、

(ii) 硬化触媒 構成金属として、

$1 \times 10^{-6} \sim 1$ 重量部、

(iii) 乳化剤 $1 \sim 20$ 重量部、

および

(iv) 水 50~1000重量部

を組成成分として成るシリコン水性エマルジョン組成物を、ガスもしくは非相溶性液体系の分散媒体中で23℃以上に加熱して前記コロイダルシリカ-シリコンコアシェル体を粉末状に硬化させて得られたものである。

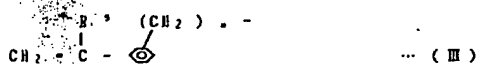
まず、その原料となる上記シリコン水性エマ

- 15 -

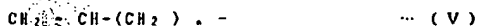
エチレン性不飽和基を含む基であり、ビニル基、アリル基、ホモアリル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基などが例示され、好ましくはビニル基、アリル基である。

その他、このエチレン性不飽和基としては、

一般式



あるいは、



で表されるものが挙げられる。

ただし上記(III)~(VI)式中 n は0~10の整数を示す。

上記(II)式で表されるエチレン性不飽和を含む基を例示すると、ビニロキシプロピル基、ビニロキシエトキシプロピル基、ビニロキシエチル基、ビニロキシエトキシエチル基などが挙げられ、好

- 17 -

ルジョン組成物を成す組成成分から説明する。

(i) 成分のコロイダルシリカ-シリコンコアシェル体は、加熱して硬化した際水が除去された後エラストマー硬化物を形成する成分であり、(a) 成分の一つのコロイダルシリカ粒子を、(b) 成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンが覆ったものを含有するシリカ含有エマルジョン型シリコンを総称するものである。

(a) 成分のコロイダルシリカ-シリコンコアシェル体中の(b) 成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンシェル部は20~95重量%の範囲で選択される。20重量%未満では弾性率などが大きく低下して、エラストマー的特性に欠ける硬化物が得られる。一方、95重量%を超えるとコロイダルシリカの補強性をポリオルガノハイドロジェンシロキサンに十分に付与するには至らず、力学的特性に欠けるエラストマー硬化物となる。

また、(i) 成分のコアシェル体中の(b) 成分であるポリオルガノハイドロジェンシロキサンシエルのケイ素原子上に結合する一方の有機基は、

- 16 -

ましくはビニロキシプロピル基、ビニロキシエトキシプロピル基である。

エチレン性不飽和基を含む基が上記(III)式で表される場合、 R^1 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基、さらに好ましくは水素原子またはメチル基である。このような(III)式で表される基としては、ビニルフェニル基、イソプロベニルフェニル基、1-(ビニルフェニル)エチル基、2-(ビニルフェニル)エチル基、(ビニルフェニル)メチル基、2-(ビニルフェノキシ)エチル基、3-(ビニルベンゾイルオキシ)プロピル基、3-(イソプロベニルベンゾイルアミノ)プロピル基などが挙げられ、好ましくはビニルフェニル基、1-(ビニルフェニル)エチル基、2-(ビニルフェニル)エチル基である。

エチレン性不飽和基を含む基が上記(IV)式で表される場合、 R^1 は水素原子またはメチル基である。また R^2 は炭素数1~6のアルキレン基、-O-、-S-を含むアルキレン基もしくは2価の基、

- 18 -

または $-N(R^2)$ R^2 で表される基であり、 R^2 は炭素数 1~6 の炭化水素基もしくは(メタ)アクリロイル基、 R^2 は炭素数 1~6 のアルキレン基である。この(IV)式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、 γ -アクリロキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、N-メタクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基、N-アクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基、N,N-ビス(メタクリロイル)- γ -アミノプロピル基などが挙げられ、好ましくはN-メタクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基、N-アクリロイル-N-メチル- γ -アミノプロピル基である。

また上記(V)式で表されるエチレン性不飽和基を含む基としては、 n が 0~10の整数で、ビニル基、アリル基、ホモアリル基、5-ヘキセニル基、7-オクテニル基などが挙げられ、好ましくはビニル基、アリル基である。

さらにまた、(β)成分であるポリオルガノハイドロジェンシロキサンのケイ素原子上に結合するもう一方の有機基は、エチレン性不飽和

基を含まない置換または非置換の1価の有機基である。

非置換有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などの直鎖または分岐状アルキル基、フェニル基、ナフチル基、キセニル基などのアリール基、ベンジル基、 β -フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基などのアラールキル基などが例示される。

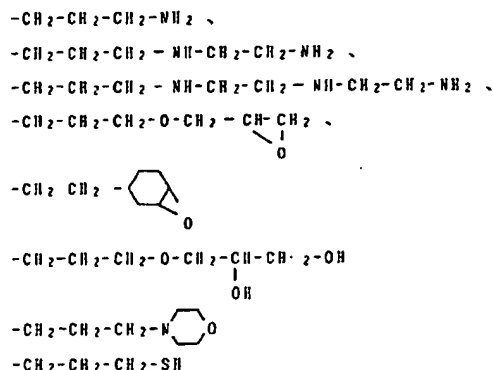
置換有機基としては、前記例示した非置換有機基の水素原子をフッ素や塩素のようなハロゲン原子で置換した基が挙げられ、そのようなものとして、3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基などが例示される。

(1)(β)成分における別の1価の有機基として、炭素原子と水素原子と、さらに酸素および硫素のうち少なくとも1種の原子とによって構成される炭素官能性基が挙げられ、そのような炭素官能性基を含む(1)成分を用いて得られたシリコーン粉末は、本発明に係る樹脂組成物中の樹脂成分との

- 19 -

- 20 -

接着性(密着ないし固着)に優れ有利である。そのような炭素官能性基としては、たとえば、



などが挙げられる。

このような(β)成分を成すポリオルガノハイドロジェンシロキサンにおいては、エチレン性不飽和基およびSi-H基のそれぞれの含有量が、全有機基中それぞれ0.02~10%好ましくは0.05~5%を成すように選択される。含有量が前記範囲を外れると有機樹脂に対する相溶性や分散性が低下し

- 21 -

たり、あるいは得られるシリコーン粉末が硬くなりすぎ充填剤としての緩衝機能が低減する。

(11)成分の硬化触媒は、ケイ素原子結合水素原子とエチレン性不飽和基とを付加反応させるためのものであって、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウムおよび白金系化合物など特に限定はないが、白金系化合物が好ましい。このような白金系化合物としては、塩化白金酸、これをアルコールやケトン類に溶解させたものおよびその溶液を熱成させたもの、塩化白金酸とオレフィン類との錯化合物、塩化白金酸とアルケニルシロキサンとの錯化合物、塩化白金酸とジケトンとの錯化合物、白金黒および白金を担持に保持させたものが挙げられる。

(11)成分の硬化触媒の配合量は、(1)成分のコロイダルシリカ-シリコーンコアシェル体 100重量部に対し、硬化触媒を構成する金属として通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1$ 重量部である。配合量が 1×10^{-6} 重量部未満では架橋反応が十分進行せず、一方、1重量部を超えると不経済である。

- 22 -

(iii) 成分の乳化剤は、コロイダルシリカーシリコーンコアシェル体を水中において安定に存在させる役割と、このコアシェル体を形成させる際の重合触媒としての役割をなすものであり、アニオン系乳化剤である。このアニオン系乳化剤としては、脂肪族置換基が炭素原子 6~12 の長さの炭素連鎖を有する脂肪族置換ベンゼンスルホン酸、脂肪族置換ナフタレンスルホン酸、脂肪族スルホン酸、シリルアルキルスルホン酸、脂肪族置換ジフェニルエーテルスルホン酸などの有機スルホン酸系乳化剤が挙げられ、なかでも脂肪族置換ベンゼンスルホン酸がより好ましい。ただし、コロイダルシリカーシリコーンコアシェル体エマルジョン調製時においては、これらスルホン酸の状態を使用するが、後にアルカリで中和するので、本発明の組成物ではスルホン酸塩の形で存在する。

(iii) 成分の乳化剤の配合割合は、(i) 成分のコロイダルシリカーシリコーンコアシェル体 100 重量部に対して通常 1~20 重量部である。配合量が 1 重量部未満では安定なミセル形成が困難であ

り、20 重量部を超えるとエマルジョン粘度が上昇し、いずれも不安定なエマルジョンとなる。

また必要に応じて、(iii) 成分としてノニオン系乳化剤を併用してもよい。このノニオン系乳化剤としては、たとえばグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン（以下 POE と略す）アルキルエーテル、POE ソルビタン脂肪酸エステル、POE グリセリン脂肪酸エステル、POE アルキルフェノールエーテル、POE ポリオキシプロピレンブロック共重合体などが挙げられる。

また、(iv) 成分の水の配合量は (i) 成分のコアシェル体 100 重量部に対して、通常 50~1000 重量部の範囲である。(iv) 成分が 50 重量部未満または 1000 重量部を超えると乳化状態が悪く、エマルジョンが不安定になる。

次に、かかるシリコーン水性エマルジョン組成物の製造方法について説明する。

すなわち、

(i)(a) コロイダルシリカと

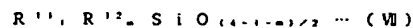
- 23 -

(β-1) 一般式



(式中、 R^{10} はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の 1 価の有機基、 n は 0~3 の整数を示す) で表わせる構造単位を有し、かつ水酸基を含有しないケイ素原子数 2~10 のオルガノシロキサン、

(β-2) 一般式



(式中、 R^{11} はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の 1 価の有機基、 R^{12} はエチレン性不飽和基を含む基、 l は 0~2、 m は 1~3、 $l+m$ は 1~3 の整数を示す) で表わせる構造単位を有し、かつ水酸基を含有しないケイ素原子数 2~10 のエチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、

(β-3) 一般式



(式中、 R^{13} はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の 1 価の有機基、 p は 0~2、 q

- 25 -

は 1~3、 $p+q$ は 1~3 の整数を示す) で表わせる構造単位を有し、かつ水酸基を含有しないケイ素原子数 2~10 のオルガノシロキサン、および必要に応じて (β-4) アルコキシ基を 1~4 個有するシラン化合物とを、または、(α) 成分のコロイダルシリカ、(β-2) 成分のオルガノシロキサン、(β-3) 成分のオルガノシロキサン、および必要に応じて (β-4) 成分のシラン化合物とを、水性媒体中、有効量の乳化剤、または乳化剤混合物の存在下に重合させることによってコロイダルシリカーシリコーンコアシェル体水性エマルジョンを調製し、次いで (ii) 成分の硬化触媒を添加することによって得られる。

ここで使用される (i)(a) 成分のコロイダルシリカとは、 SiO_2 を基本単位とする水中分散体を指称するものであって、平均粒子径 4~400nm、特に好ましくは 30~150nm のものが適する。このようなコロイダルシリカとしては、酸性側とアルカリ性側との双方のものがあるが、アニオン系乳

- 26 -

化剤を用いた酸性条件下での乳化重合を行うので、酸性コロイダルシリカの使用がより好ましい。

また(i)(β -1)成分のオルガノシロキサン、(i)(β -2)成分のエチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、(i)(β -3)成分のオルガノハイドロジェンシロキサンは、上記の(VI)式、(VII)式、および(VIII)式で表される構造単位を有し、かつ水酸基を含有しないケイ素数 1~10のものであり、この構造は直鎖状、分岐状または環状など特に限定はないが、環状構造をもつものが好ましい。

ここで、ケイ素原子数10を超えると、乳化重合を行う際、シロキサンミセル中にコロイダルシリカ粒子を取込みにくい、コアシェルの形成に参加できないものが生じ、結果として目的のコアシェルの他、フリーな状態のコロイダルシリカおよびポリオルガノハイドロジェンシロキサンミセルが共存したエマルジョンとなる。また、水酸基含有シロキサンでは、初期乳化時に重縮合反応が起きてケイ素原子数10を超えるシロキサンとなり、上記問題を生じる。

- 27 -

ラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(ビニロキシエチシプロビル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(p-ビニルフェニル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[1-(n-ビニルフェニル)メチル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[2-(p-ビニルフェニル)エチル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[3-(p-ビニルフェノキシ)プロビル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[3-(p-ビニルベンゾイルオキシ)プロビル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[3-(p-イソプロペニルベンゾイルアミノ)プロビル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(γ-アクリロキシプロビル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(γ-メタクリロキシプロビル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(N-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロビル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(N-

- 29 -

(i)(β -1)成分のオルガノシロキサン、(i)(β -2)成分のエチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、および(i)(β -3)成分のオルガノハイドロジェンシロキサンが有する置換または非置換の1価の有機基としては、上記コロイダルシリカ-シリコンコアシェル体中のポリオルガノハイドロジェンシロキサンシェルにおけるものと同様な有機基が挙げられる。

上記(i)(β -1)成分のオルガノシロキサンとしては、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラベンジルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5-トリス(3,3,3-トリフルオロプロビル)トリメチルシクロトリシロキサンなどの環状化合物が例示される。

また(i)(β -2)成分のエチレン性不飽和基含有オルガノシロキサンとしては、1,3,5,7-テトラ(ビニロキシプロビル)テトラメチルシクロテ

- 28 -

アクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロビル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[N,N-ビス(メタクリロイル)-γ-アミノプロビル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ[N,N-ビス(アクリロイル)-γ-アミノプロビル]テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-トリビニルトリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラアリルテトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(5-ヘキセニル)テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラ(7-オクタニル)テトラメチルシクロテトラシロキサンなどの環状化合物が例示される。

さらに(i)(β -3)成分のオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3-もしくは1,5-ジハイドロジェンヘキサメチルシクロテトラシロキサン、1,3,

- 30 -

5.7-テトラフェニルシクロテトラシロキサン、1,3.5.7-テトラベンジルシクロテトラシロキサンなどの環状化合物が例示される。

なお、上記例示した環状化合物のほか、直鎖状あるいは分岐状のオルガノシロキサン、エチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、およびオルガノハイドロジェンシロキサンを用いてもよい。ただし、直鎖状あるいは分岐状のシロキサンの場合、分子末端は水酸基以外の有機基、たとえばアルコキシ基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル基、3,3,3-トリフルオロプロピルジメチルシリル基などで封鎖されているものが好ましい。

また、必要に応じて使用する(i)(β-4)成分のアルコキシシランは、シェル部を形成する一成分となるものであるが、コロイダルシリカのコアとオルガノシロキサンのシェルとの界面結合を仲介するものとしても有効である。

このようなアルコキシ基を1〜4個有する有機

— 31 —

シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシエチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ジメチルビニルメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチル

— 33 —

シラン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリ(メトキシエトキシ)シラン、(ビニロキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(ビニロキシエトキシプロピル)メチルジメトキシシラン、p-ビニルフェニルメチルジメトキシシラン、2-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、3-(p-ビニルベンゾイロキシ)プロピルメチルジメトキシシラン、1-(p-ビニルフェニル)エチルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-メタクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-アクリロイル-N-メチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロキシエチルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシエチルトリエトキ

— 32 —

ジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、メチルエチルトリメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどや、フルオロアルキルアルコキシシランなどのふっ化アルコキシシランなどがある。

そして、上述したような(i)(β-2)成分のオルガノシロキサン、(i)(β-2)成分のエチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、(i)(β-3)成分のオルガノハイドロジェンシロキサン、および(i)(β-4)成分のシラン化合物は、上記シリコーン水性エマルジョン組成物中のコロイダルシリカ-シリコーンコアシェル体におけるポリオルガノハイドロジェンシロキサンシェル部が20〜95重量%となり、しかも(1)式の平均組成式

— 34 —

R^1, R^2, H, SiO_2 (式中、 R^1 はエチレン性不飽和基を含まない置換または非置換の1価の有機基、 R^2 はエチレン性不飽和基を含む基、 a は1.02~2.01、 b は0.005~0.50、 c は0.005~0.50、 $b/c=1/5\sim 5/1$ 、 $a+b+c=1.80\sim 2.02$ の数を示す)を満たすものになるように配合される。

上記したように、シリコン水性エマルジョン組成物は、上記(i)(α)成分のコロイダルシリカと、(i)($\beta-1$)成分のオルガノシロキサン、(i)($\beta-2$)成分のエチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、(i)($\beta-3$)成分のオルガノハイドロジェンシロキサン、および(i)($\beta-4$)成分のシラン化合物とを、または、(i)(α)成分と、(i)($\beta-2$)成分、(i)($\beta-3$)成分、および(i)($\beta-4$)成分とを、水性媒体中、乳化剤の存在下にホモジナイザーなどを用いてせん断混合し、重縮合させることによってコロイダルシリカ-シリコンコアシェルの体を作製し、次いで(ii)成分の硬化触媒を添加することによって製造できる。

- 35 -

の架橋剤としては、たとえばメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、(3,3,3-トリフルオロプロピル)トリメトキシシランなどの3官能性架橋剤、テトラエトキシシランなどの4官能性架橋剤を挙げることができる。この架橋剤の添加量は、(i)($\beta-1$)成分、(i)($\beta-2$)成分、および(i)($\beta-3$)成分の合計量に対して、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

さらに、このシリコン水性エマルジョン組成物から得られる(B)(a)成分のシリコン粉末と、樹脂成分である(A)成分との接着性(密着ないし固着)を向上させるため、炭素原子と水素原子、ならびに窒素と酸素の少なくとも1種の原子とによって構成される炭素官能性基と、アルコキシ基とを併せ持つ有機ケイ素化合物を添加することもできる。

このような有機ケイ素化合物としては、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミ

- 37 -

この乳化剤は主に(i)($\beta-1$)成分と、(i)($\beta-2$)成分、(i)($\beta-3$)成分を乳化させるための界面活性剤の役割を果たすと同時に、(i)(α)成分と、(i)($\beta-1$)成分、(i)($\beta-2$)成分、および(i)($\beta-3$)成分との重縮合反応の触媒の働きをするものであり、アニオン系乳化剤、特に有機スルホン酸系乳化剤が好ましい。

また、この乳化剤の使用量は、(i)(α)成分と、(i)($\beta-1$)成分、(i)($\beta-2$)成分、および(i)($\beta-3$)成分の合計量100重量部に対して通常1~20重量部、好ましくは1~10重量部程度である。また、必要に応じてノニオン系の乳化剤を併用してもよい。

この際の水の使用量は、(i)(α)成分と、通常50~1000重量部、好ましくは100~500重量部であり、縮合温度は通常、5~100℃である。

なお、このシリコン水性エマルジョン組成物中のコロイダルシリカ-シリコンコアシェルの調製に際し、シリコンシェルの強度を向上させるために架橋剤を添加することもできる。こ

- 36 -

ノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-トリエチレンジアミンプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。この有機ケイ素化合物の添加量は、(i)($\beta-1$)成分、(i)($\beta-2$)成分、および(i)($\beta-3$)成分の合計量に対して、通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

上記により得られるコロイダルシリカ-シリコンコアシェルの体エマルジョンは、酸性になっているので、長期安定性を保つためアルカリあるいは酸で中和する必要がある。このアルカリ性物質としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエタノールアミンなどが用いられる。

上記コロイダルシリカ-シリコンコアシェルの体に対し、(ii)成分の硬化触媒を添加し、攪拌混合を行うことで、シリコン水性エマルジョン組成物の製造が完了する。(ii)成分の硬化触媒

- 38 -

として、上記したように白金系化合物が好ましく、さらに必要に応じて白金触媒抑制剤を併用してもよい。また、これら硬化触媒の使用に際して、予め常法により乳化剤と水を使用し、O/V型またはV/O型エマルジョンとしておくことが望ましい。さらに、前記硬化触媒の添加・攪拌混合温度は5～25℃の範囲内が好ましい。

なお、このシリコンエマルジョン組成物は製造ないし調製後2ヶ月程度は安定だが、さらに長期間保存する場合には、硬化触媒を別成分として分けて保存し、使用直前に混合するか、あるいは、硬化触媒添加後、直ちに加熱してエマルジョンミセル内のシリコンシェルの架橋を行う必要がある。その際の加熱は、40～90℃の範囲内で行うことが好ましい。

続いて、このシリコン水性エマルジョン組成物を用いた本発明に係る組成物の(B)(a)成分として好適するシリコン粉末の製造方法について説明する。

すなわちこの方法は、上記シリコン水性エマ

- 39 -

ルシリカーシリコンコアシェルの硬化を完結させる方法としては、たとえば組成物を高温の空气中に噴霧し硬化を完結させる方法、組成物を所定温度に設定した熱媒体を満たした攪拌機付混合機に少量ずつ連続して供給し、これを攪拌しながら連続して接触分散させる方法、あるいは組成物中に加熱液体を投入し攪拌する方法などがある。

本発明に係る樹脂組成物には、上記(A)成分および(B)成分の他に、必要に応じて、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸の金属塩、酸アミドもしくはエステル類またはパラフィン類などの離型剤、燐素化パラフィン、ブロムトルエン、ヘキサブロムベンゼン、三酸化アンチモンなどの離燃剤、カーボンブラック、ベンガラなどの着色剤、シランカップリング剤などを配合することができる。

また、硬化補助剤として第3級アミン類、イミダゾール類、有機ホスフィン化合物、金属キレート類などを配合することができる。なかでも有機ホスフィン化合物が好ましい。

- 40 -

ルジョン組成物を、ガスもしくは非相溶性液体系の分散媒体中で25℃以上に加熱して、組成物中の主要構成成分であるコロイダルシリカーシリコンコアシェルの粉末状に硬化させることからなる。加熱温度が25℃未満ではコアシェルの硬化速度が遅く、特性の良いシリコン粉末を得ることが難しい。特に好ましい加熱温度は50℃以上である。上記分散媒体として使用する液体としては、コアシェルの溶解したりその硬化を阻害したりしないものであればよく、水溶性、非水溶性のいずれであってもよい。このような液体としては、たとえばアルコール類、流動パラフィン、ワックス類、ジメチルシリコン油、フタル酸エステル類などが挙げられる。またガスとしても、液体の場合と同様にコアシェルの溶解したりその硬化を阻害するものを選び、さらに可燃性のものを選べる。たとえば空気、窒素ガス、各種不燃性ガスなどが適する。

上記シリコン水性エマルジョン組成物を分散媒体中で25℃以上に加熱して組成物中のコロイダ

- 40 -

本発明に係る樹脂組成物の一般的な製造方法としては、次の方法を適用することができる。

すなわち本発明の(A)成分および(B)成分、さらに必要に応じて配合する他の成分をミキサーなどによって均一になるように混合した後、熱ロールによる溶融混練処理、またはニーダーなどによる混練処理を行い、次いで冷却固化させたものを適当な大きさに粉砕する方法である。

以下、本発明の実施例を具体的に示す。

なお、実施例中の部および%は、特に断らない限り重量部および重量%を表すものとする。

また、配合成分中のシリコン粉末には、次のような表-1に示す6種類のもの(シリコン粉末1～6と略記)を使用した。

なお、以下の説明において、原料となるコロイダルシリカおよび中間体のコロイダルシリカーシリコンコアシェルの平均粒子径は、動的光散乱法の採用された大塚電子(株)製レーザー粒径解析システムLPA-3000 S/3100を用いて測定した。

また、中間体のコロイダルシリカーシリコン

- 42 -

コアシェル体をグラフト重合体と見なした場合、つまりコロイダルシリカコアを幹ポリマー、シェルの被ポリマーと見なした場合のグラフト率およびグラフト効率は以下の方法で求めた。すなわち、コアシェル体含有エマルジョンを40℃/0.5mmHg、5時間減圧乾燥することで得たコアシェル体乾燥物の一定重量(g)をシクロヘキササン中に投入し、振とう機で2時間振とうして遊離のポリオルガノシロキサンを溶解させ、遠心分離機を用いて回転数23,000 rpmで30分間遠心分離し不溶分を得る。次に、真空乾燥機を用いて120℃で1時間乾燥し、不溶分重量(g)を得、次式によりグラフト率、グラフト効率を算出した。

グラフト率 =

$$\frac{(a)-(g) \times \text{コアシェル体中のコア分率} \times 100}{(g) \times \text{コアシェル体中のコア分率}}$$

グラフト効率 =

$$\frac{(a)-(g) \times \text{コアシェル体中のコア分率} \times 100}{(g)-(g) \times \text{コアシェル体中のコア分率}}$$

シリコン粉末 - 1

- 43 -

シロキサンの縮合率は99.3%であった。

また、前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンがコロイダルシリカ-シリコンコアシェル体であるということが、動的光散乱法に基づく粒径解析および電子顕微鏡観察により確認できた。すなわち、レーザー粒径解析システム(大塚電子(株)製LPA-3000 S/3100)を用いて粒径解析したところ、原料コロイダルシリカの84nm付近にピークを持つ単一分散の粒径分布が完全に消失し、155nm付近にピークを持った単一分散の粒径分布が新たに現れた。さらに、電子顕微鏡により観察したところ、コアシェル体のみが確認され、原料シリカ粒子像は全く観察されなかった。

一方、このコアシェル体エマルジョンの一部を多量のアセトン中に投入し、コアシェル体を析出させ、口別後、真空乾燥機で50℃、12時間乾燥し、コアシェル体凝集物を得た。そして、このコアシェル体凝集物の元素分析、IRおよび 1H 、 ^{29}Si -NMR分析の結果、シリコンシェルの割合は49.5%であった。また、前記コアシェル体をグラフト

- 45 -

酸性コロイダルシリカスノーテックス OL (日産化学工業(株)製、平均粒子径84nm、 SiO_2 20.66%、 Na_2O 0.019%、 PH 2.78 …シリカー-1と略記) 1000部、蒸留水 470部、ドデシルベンゼンスルホン酸 8.4部の混合液中に、オクタメチルシクロテトラシロキサン(β -1と略記) 200部、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン(β -2と略記) 1.2部、ヘプタメチルシクロテトラシロキサン(β -3と略記) 7.8部の混合物を加え、ホモミキサーにより予備攪拌した後、ホモジナイザーにより300kgf/cm²の圧力で2回通すことにより、乳化、分散させた。

この混合液をコンデンサー、窒素導入口および攪拌機を備えたセパラブルフラスコに移し、攪拌混合しながら85℃で5時間加熱し、5℃で48時間冷却することによって縮合を完結させた。次いで、このポリオルガノハイドロジェンシロキサンエマルジョンを炭酸ナトリウム水溶液で PH 7に中和し、縮合を終わらせた。得られたポリオルガノハイドロジェンシロキサン中の前記3種のシクロテトラ

- 44 -

重合体とみなした場合のグラフト率およびグラフト効率はそれぞれ42.4%であった。

次に、上記調製したコロイダルシリカ-シリコンコアシェル体水性エマルジョン 500部(固形分24.0%)に対し塩化白金酸-オレフィン錯塩の0/W型エマルジョン(白金含有量0.5%) 0.50部を25℃にて添加し、混合攪拌することにより、シリコン水性エマルジョン組成物を得た。

上記シリコン水性エマルジョン組成物を室温で24時間放置し熟成した後、スプレードライヤーDL-41(ヤマト科学(株)製 商品名)を用いて、入口温度 250℃、出口温度 100℃、吐出速度 10/hrの条件下で噴霧して前記コロイダルシリカ-シリコンコアシェル体を硬化させたところ、シリコン粉末 112gが得られた。このシリコン粉末を電子顕微鏡によって観察したところ、平均粒子径 3.1 μ mの真球に近い形状を有する粉末であった。

シリコン粉末 - 2、3

各種成分の配合比を表1に示すように変えた以

- 46 -

外は、シリコーン粉末-1の場合と同一条件でポリオルガノハイドロジェンシロキサンエマルジョンを調製した。得られたこれらのポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、動的分散に基づく粒径解析および電子顕微鏡観察によって、単一分散の粒径分布を有するコロイダルシリカーシリコーンコアシェル体であると確認できた。これらのコアシェル体について、シリコーン粉末-1の場合と同様に評価した結果を表-1に示す。

次に、上記シリコーン水性エマルジョン組成物を用いて、シリコーン粉末-1の場合と同一条件で塩化白金酸-オレフィン錯塩の0/W型エマルジョン（白金含有量0.5%）の添加、熟成を行ってシリコーン水性エマルジョン組成物を調整し、さらにこれらの組成物を噴霧硬化させてシリコーン粉末を得た。かくして得たシリコーン粉末の収率、平均粒子径、形状を表-1に示す。

シリコーン粉末-4、5

シリコーン粉末-1の場合において、3種のシクロテトラシロキサンの混合物に3-アミノプロピ

- 47 -

末を得た。かくして得たシリコーン粉末の収率、平均粒子径、形状を表-1に示す。

シリコーン粉末-6

コロイダルシリカを使用せず、オクタメチルシクロテトラシロキサン（ β -1と略記）210部、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン（ β -2と略記）1.2部、ヘプタメチルシクロテトラシロキサン（ β -3と略記）1.8部、ドデシルベンゼンスルホン酸 4.2部、および蒸留水 630部を用いて、シリコーン粉末-1の場合と同一条件でポリオルガノハイドロジェンシロキサンエマルジョンを調製した。このエマルジョンの中のシロキサンミセル粒径は280nmであり、また3種のシクロテトラシロキサンの総合率は98.7%であった。

次に、このポリオルガノハイドロジェンシロキサンエマルジョンを用いて、シリコーン粉末-1の場合と同一条件で塩化白金酸-オレフィン錯塩の0/W型エマルジョン（白金含有量0.5%）の添加、熟成を行ってシリコーン水性エマルジョン組成物

- 49 -

ルメチルジメトキシシラン（ β -4aと略記）（シリコーン粉末-4）、もしくは3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン（ β -4bと略記）

（シリコーン粉末-5）のそれぞれ4.2部をさらに添加配合した以外はシリコーン粉末-1の場合と同一組成、同一条件でポリオルガノハイドロジェンシロキサンエマルジョンを調製した。得られたこれらのポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、動的分散に基づく粒径解析および電子顕微鏡観察によって、単一分散の粒径分布を有するコロイダルシリカーシリコーンコアシェル体であると確認できた。これらのコアシェル体について、シリコーン粉末-1の場合と同様に評価した結果を表-1に示す。

次に、上記シリコーン水性エマルジョン組成物を用いて、シリコーン粉末-1の場合と同一条件で塩化白金酸-オレフィン錯塩の0/W型エマルジョン（白金含有量0.5%）の添加、熟成を行ってシリコーン水性エマルジョン組成物を調整し、さらにこれらの組成物を噴霧硬化させてシリコーン粉

- 48 -

を調整し、さらにこれらの組成物を噴霧硬化させてシリコーン粉末を得た。かくして得たシリコーン粉末の収率、平均粒子径、形状を表-1に示す。

（以下余白）

- 50 -

表 1

	シリコン粉末					
	1	2	3	4	5	6
コアシェル体エマルジョン組成 シリカー 1	1000	1000	1000	1000	1000	
β -1	200	400	100	200	200	210
β -2	1.2	2.4	0.6	1.2	1.2	1.2
β -3	7.8	15.6	3.9	7.8	7.8	7.8
β -4 a				4.2		
β -4 b					4.2	
乳化剤	8.4	12.4	6.3	8.4	8.4	4.2
蒸留水	470	1100	155	470	470	630
固状シリコン配合率 (%)	99.3	99.3	99.6	99.3	99.8	98.7
コアシェル体特性						
平均粒子径 (nm)	150	179	122	148	152	280
粒径分布状態	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散	単分散
シェル割合 (%)	49.5	66.6	32.8	49.6	49.9	100
グラフト率 (%)	42.4	40.7	33.1	38.4	39.3	
グラフト効率 (%)	42.4	20.3	76.4	38.4	39.3	
シリコン組成物の組成						
コアシェル体エマルジョン	500	500	500	500	500	500
硬化触媒 (Pt含有量0.5wt%)	0.50	0.65	0.35	0.50	0.50	1.00
シリコン粉末の収量 (g)	112	116	111	111	110	102
シリコン粉末の収率 (%)	93.3	98.7	92.5	92.5	91.7	85.0
シリコン粉末の特性						
平均粒子径 (μ m)	3.1	3.1	3.3	3.0	3.2	5.3
形状	球状	球状	球状	球状	球状	球状

実施例 1

o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (エポキシ当量 200、エポキシ樹脂と略記) 170部、ノボラック型フェノール樹脂 (水酸基当量 103) 90部、シリコン粉末-1 150部、溶融シリカ粉 (平均粒径 5μ m) 574部、トリフェニルホスフィン (添加剤-1と略記) 3部、赤リン (添加剤-2と略記) 5部、カーボンブラック (添加剤-3と略記) 1部、カルナウバワックス (添加剤-4と略記) 3部、およびアクリルシロキサンプロピルトリメトキシシラン (添加剤-5と略記) 4部とを、ヘンシェルミキサーを用いて3000rpmの回転速度で5分間均一になるように攪拌混合した。次いで、この混合物を80~100℃に設定した熱ロールで3分間溶融混練し、冷却した後、粉砕して樹脂組成物を得た。

かくして得た樹脂組成物を用いた成形品の熱膨張率、曲げ弾性率、スパイラルフローを測定するとともに、耐湿性、耐熱衝撃性、半田浴耐熱性、並特性を調べたところ、表-2に示すような結果

- 51 -

が得られた。なお、測定ないし試験方法は以下の通りである。

① 熱膨張率:

ASTM-D696に基く測定法にしたがい、樹脂組成物を170℃、3分間の条件でトランスファー成形した後、180℃の雰囲気中に8時間放置して硬化を進め、得られた硬化試験体について測定。

② 曲げ弾性率:

JIS-K 6911に準拠して測定。

③ スパイラルフロー:

EMMI-1-66に準拠して測定。

④ 耐湿性試験:

樹脂組成物を用いて2本のアルミニウム配線を有する電気部品を170℃、3分間の条件でトランスファー成形し、次いで180℃で8時間硬化させた。得られた電気部品100個について、120℃の高圧水蒸気中で耐湿性試験を行い、アルミニウム腐食による50%の断線 (不良発生) が起こる時間により、耐湿性を評価した。

⑤ 耐熱衝撃性サイクル試験:

- 53 -

耐湿性試験の場合と同様に、 $30 \times 25 \times 5$ mmの試験用成形品を作成した。次いで、これらの試験用成形品の底面に $25 \times 25 \times 3$ mmの銅板を埋め込み、40℃と200℃の恒温槽へ交互に30分ずつ入れ、これを1サイクルとして15サイクル繰り返し、樹脂クラックが生じた成形品の割合、すなわちクラックの発生した成形品数/全成形品数を求めて耐熱衝撃性を評価した。

⑥ 半田浴耐熱性試験:

2本のアルミニウム配線を有する電気部品を、樹脂組成物を用いて通常の42アロイフレームに接合し、170℃で3分間の条件でトランスファー成形して $5 \times 10 \times 1.5$ mmのフラットパッケージ型成形品を得た。この成形品はその後180℃で8時間硬化させた。次いでこの成形品を温度40℃、相対湿度90%の雰囲気中に100時間に放置して吸湿処理を施した後、250℃の半田浴に10秒間浸漬した。この後、127℃、2.55気圧の飽和水蒸気中でブレッシャークッカーテストを行い、アルミニウム腐食により断線したものを不良品として数え、

- 54 -

不良品数/全成形品数で半田浴耐熱性を評価した。

⑦ 歪試験：

DIP 16ピンリードフレームのアイランド部に市販のストレイジゲージを接合し、180℃で8時間硬化させた後の歪を測定した。

⑧ 接着性：

試験片材料としてアルミニウムを使用し、180℃で8時間の効果条件で得られた試験体をJIS-K 6850に準拠して測定。

実施例 2～5

シリコン粉末-1をそれぞれ前記したシリコン粉末-2～5に変え、かつ溶融シリカとの配合比率を変えた以外は、実施例1の場合と同一条件で樹脂組成物を得た。

かくして得た樹脂組成物について、実施例1の場合と同様に評価した結果を表-2に示す。

実施例 6、7

シリコン粉末-1および溶融シリカ粉の配合量を変えた以外は、実施例1の場合と同一条件で樹脂組成物を得た。

かくして得た樹脂組成物について、実施例1の場合と同様に評価した結果を表-2に示す。

比較例 1

シリコン粉末として、コロイダルシリカを含有しないシリコン粉末-6を使用し、かつ溶融シリカとの配合比率を変えた点を除いて、実施例1の場合と同一条件で樹脂組成物を得た。

かくして得た樹脂組成物について、実施例1の場合と同様に評価した結果を表-2に示す。

比較例 2

シリコン粉末を配合せず、溶融シリカ粉の配合量を増量した点を除いて、実施例1の場合と同一条件で樹脂組成物を得た。

かくして得た樹脂組成物について、実施例1の場合と同様に評価した結果を表-2に示す。

(以下余白)

- 55 -

- 56 -

表 2

		実施例								比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	
組成	エポキシ樹脂	170	170	170	170	170	170	170	170	170	
	ノボラック型フェノール樹脂	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
	溶融シリカ	574	612	498	574	574	694	224	649	724	
	シリコン粉末-1	150					30	500			
	シリコン粉末-2		112								
	シリコン粉末-3			225							
	シリコン粉末-4				150						
	シリコン粉末-5					150					
	シリコン粉末-6								75		
	添加剤-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
添加剤-2	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
添加剤-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
添加剤-4	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
添加剤-5	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
物性	熱膨張率 (×10 ⁻¹ / °C)	0.5	0.3	0.2	0.5	0.4	0.2	0.7	0.8	1.2	
	山形弾性率 (kg / cm ²)	840	900	970	750	810	1010	700	950	1450	
	スライラルフロー (cm)	98	95	95	101	100	87	95	97	83	
	耐湿性 (hr)	1500	1500	1600	1600	1500	1300	1400	1200	900	
	耐熱衝撃性 (不良発生率)	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	3/20	7/20	
	半田浴耐熱性 40hr	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	7/20	
	100hr	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	20/20	
	200hr	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	-	
	300hr	1/20	1/20	0/20	0/20	0/20	1/20	0/20	2/20	-	
	400hr	2/20	1/20	0/20	0/20	0/20	3/20	2/20	3/20	-	
性	歪 (×10 ⁻⁴)	-350	-320	-320	-290	-310	-420	-270	-450	-850	
	接合性 (kgf/cd)	49	41	62	55	53	32	67	27	23	

- 57 -

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る樹脂組成物は、コロイダルシリカ含有シリコン粉末および無機質充填剤の適当量の配合により、ベース樹脂が有する耐湿性や成形性などの特性を損なうことなく応力特性や耐熱性が改善され、加熱することによって、これら低応力性、耐湿性、耐熱性、成形性などに優れた硬化物を容易に得ることができる。特に、コロイダルシリカ含有シリコン粉末として、コロイダルシリカのコアをシリコンのシェルがシロキサン結合を介して覆ったコアシェルの粉末状硬化物を用いたものは、分散性がよく、かつ機械的強度に優れているため、その樹脂改質機能が十分に発揮されて、低応力性をはじめより優れた特性を有する硬化物を得ることができる。

したがって、たとえば封止用樹脂材料として低圧トランスファー成形を行なった場合に、未充填がなく、ボンディングワイヤの変形も小さいうえに、ボンディングワイヤのオープン、樹脂クラッ

- 58 -

特開平 4-154861(16)

ク、ペレットクラックなどの不都合が発生することがない。また、250℃以上の半田浴浸漬後においても耐湿性および機械的強度などの特性が低下することがなく、信頼性の高い電子・電気部品を提供することができる。

出願人	東芝シリコン株式会社
代理人 弁理士	須山 佐一
同	井上 誠一

— 59 —

—530—